

WO 99/00457 A1

---

Job No.: 5000-79599

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Co.  
910 West Avenue, Austin, Texas, 78701

INTERNATIONAL PATENT OFFICE  
WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY

International patent published on  
the basis of the Patent Cooperation Treaty (PCT)  
INTERNATIONAL PUBLICATION NO. WO 99/00457 A1

International Patent Classification <sup>6</sup> :	C09D 1/00, 5/00, 183/02
International Filing No.:	PCT/EP98/03879
International Filing Date:	June 25, 1998
International Publication Date:	January 7, 1999
Priority	
Date:	June 25, 1997
Country:	Germany
No.:	197 26 814.5
Designated States:	BG, BY, CZ, EE, HU, JP, LT, LV, NO, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, YU, European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

COATING MATERIAL FOR REDUCING THE TENDENCY OF FACADES  
TO PICK UP DIRT

Inventors and Inventors/Applicants (only for US):	Klaus Murjahn Graupnerweg 42, D-64287 Darmstadt, Germany
	Hermann Ackermann Odenwaldstrasse 131, D-64372 Ober-Ramstadt, Germany
	Ingo Rademacher Südwestring 37, D-64807 Dieburg, Germany

Applicants (for all Designated  
States except US):

Clariant GmbH  
Brüningstrasse 50  
D-65929 Frankfurt am Main  
Germany

Deutsche Amphibolin-Werke von  
Robert Murjahn GmbH & Co. KG  
Roßdörfer Strasse 50  
D-64369 Ober-Ramstadt, Germany

Published with International Search Report.

## FOR INFORMATION ONLY

Codes for the identification of PCT contract states on the cover sheets of the documents that publish the international applications in accordance with the PCT.

AL	Albania	KE	Kenya	TG	Togo
AM	Armenia	KG	Kyrgyzstan	TJ	Tajikistan
AT	Austria	KP	Democratic People's	TM	Turkmenistan
AU	Australia		Republic of Korea	TR	Turkey
AZ	Azerbaijan	KR	Republic of Korea	TT	Trinidad and Tobago
BA	Bosnia-Herzegovina	KZ	Kazakhstan	UA	Ukraine
BB	Barbados	LC	Saint Lucia	UG	Uganda
BE	Belgium	LI	Liechtenstein	US	United States of
BF	Burkina Faso	LK	Sri Lanka		America
BG	Bulgaria	LR	Liberia	UZ	Uzbekistan
BJ	Benin	LS	Lesotho	VN	Vietnam
BR	Brazil	LT	Lithuania	YU	Yugoslavia
BY	Belarus	LU	Luxembourg	ZW	Zimbabwe
CA	Canada	LV	Latvia		
CF	Central African	MC	Monaco		
	Republic	MD	Republic of Moldavia		
CG	Congo	MG	Madagascar		
CH	Switzerland	MK	Macedonia (former		
CI	Côte d'Ivoire		Yugoslavian Republic		
CM	Cameroon		of Macedonia)		
CN	China	ML	Mali		
CU	Cuba	MN	Mongolia		
CZ	Czech Republic	MR	Mauritania		
DE	Germany	MW	Malawi		
DK	Denmark	MX	Mexico		
EE	Estonia	NE	Niger		
ES	Spain	NL	Netherlands		
FI	Finland	NO	Norway		
FR	France	NZ	New Zealand		
GA	Gabon	PL	Poland		
GB	United Kingdom	PT	Portugal		
GE	Georgia	RO	Romania		
GH	Ghana	RU	Russian Federation		
GN	Guinea	SD	Sudan		
GR	Greece	SE	Sweden		
HU	Hungary	SG	Singapore		
IE	Ireland	SI	Slovenia		
IL	Israel	SK	Slovakia		
IS	Iceland	SN	Senegal		
IT	Italy	SZ	Swaziland		
JP	Japan	TD	Chad		

The present invention relates to a transparent coating material on the basis of a sheet silicate, the production thereof, and its use for reducing the tendency of facades to pick up dirt.

Like any other surfaces, over time facades of buildings gradually pick up dirt which is deposited from the air on their surface. This dirt deposit manifests itself as a graying of the surface. Through the use of light microscopy and scanning electron microscopy (SEM) on naturally weathered coating materials on facades, it was found that this dirt consists mainly of inorganic particles measuring up to  $10\text{ }\mu\text{m}$  as well as small quantities of soot.

It is known from US-A 2 877 142 that inorganic sols, for example, silica sols, have a dirt-repellent effect on surfaces. Because of the low viscosity of silica sols, their use on facades is rendered difficult. In the DIN 4 mm flow cup, these sols have a viscosity of 14.3 sec ( $23^{\circ}\text{C}$ ). The methods used for applying them on the facades include brushing, rolling, and spraying. When applied in a realistic quantity of approximately  $50\text{--}250\text{ g/m}^2$ , preferably  $50\text{--}150\text{ g/m}^2$ , the silica sols run off vertical surfaces, such as facades. Thus, it is not possible to obtain the uniform coating thickness required to accomplish a continuous dirt-repellent effect of the coating. At quantities of  $50\text{--}250\text{ g/m}^2$ , it is usual for splashes and sags to develop which prevent a homogeneous coating. Sols do not have a thixotropic or at least an anomalously viscous consistency which would allow an unproblematic use of spreading tools. This type of consistency would be obtained if in the DIN 4 mm flow cup, flowing times of more than 100 sec were measured.

Thus, the problem to be solved by the present invention is to make available a transparent and at least anomalously viscous coating material which can be readily processed, which has a neutral color, and can be uniformly applied to facades and at the same time can decrease the tendency of facades to pick up dirt and reduce delustering.

It was found that only very few select materials meet the requirements for the coating material according to the present invention. The choice of a suitable rheological substance has a decisive effect on the coating material. Thus, organic gel-forming agents, such as cellulose ethers, polyacrylates, and polyurethane thickeners, cancel out the dirt-reducing effect of the silica sols. With inorganic gel-forming agents, the dirt-repellent effect of the silica sols is not canceled out. Thus, coating materials on the basis of silica sol and synthetic or natural sheet silicates markedly reduce the tendency to soiling. Inorganic natural sheet silicates, however, are not suitable for this particular task since the coating agent is not neutral in color. The visible yellow cast of the coating material does not allow the coat to dry in a neutral color. The yellow cast is attributable to the inclusions of iron in the sheet silicates. Sheet silicates, no matter in what regions of the world they are found, contain inclusions of iron. Furthermore, natural sheet silicates are not totally transparent. The mean particle sizes of the known natural sheet silicates are in the micrometer range. Pyrogenic silicic acids are inorganic compounds as well but cannot

be processed with silica sol and water to form a homogeneous coating material and thus do not meet the requirements for solving the problem according to the present invention. Precipitated silicic acids also are inorganic compounds but have mean particles sizes larger than 1  $\mu\text{m}$ . As a result, the coating material produced using them together with silica sol and water is not transparent once it has dried.

Surprisingly, it was found that synthetic inorganic sheet silicates, which, when mixed with water, turn into a transparent gelatinous paste, both by themselves and in combination with silica sols, have a dirt-repellent effect and moreover satisfy the other properties required to solve the problem. They are therefore suitable as coating materials for the application desired. Preferably, the viscosity is adjusted to ensure that a uniform application of 50  $\text{g}/\text{m}^2$  up to 250  $\text{g}/\text{m}^2$  is possible. The consistency is increased to the point that in the DIN 4 mm flow cup, the minimum flow times measured are more than 100 sec. It is even more desirable if the fluidity of the medium is no longer detectable. The coating material produced has thixotropic properties. It can now be applied to surfaces without splashes and sags even by means of spreading tools. The coating obtained is transparent and causes no changes in the color of the substrate.

Thus, the present invention relates to a coating material containing a minimum of one sheet silicate which in water forms a colloidal gel. The coating material is transparent and the sheet silicate used is preferably in the nano range, with a mean particle size from 5-800 nm, preferably from 25-500 nm, and especially from 100 to 400 nm.

Sheet silicates that are suitable for use according to the present invention are commercially available: for example, SKS-20/Saponite (Hoechst AG, Frankfurt, Germany), SKS-21/Hectorite (Hoechst AG, Frankfurt, Germany), Optigel<sup>®</sup> SH (Süd Chemie AG, Munich, Germany), and Laponite<sup>®</sup> RD (Deutsche Solvay Werke GmbH, Solingen, Germany). Also suitable are mixtures of the sheet silicates mentioned. All of these colloidal gels which have been produced from water with synthetic inorganic sheet silicates, preferably with a particle size smaller than 1  $\mu\text{m}$ , meet the requirements for solving the problem. The transparent coating material will have the properties desired even if it contains other, at least colloiddally soluble, inorganic substances (e.g., silica sols).

The present invention will be explained in greater detail on the basis of the following examples.

A number of different coating materials were prepared, their effect on the substrate was examined, and soiling tests were carried out. The coating materials contained different gel-forming substances as well as silica sols and water. The preparation and the tests carried out are described in detail below.

### Example 1

Composition: 6.7 g Klebosol 30 N 12 (Société Française Hoechst/silica sol)

91.3 g water

2.0 g Laponite RD

To 38 g water, Laponite was added while stirring with a high-speed stirrer at 2700 rpm. After stirring for 10 min, the base gel was obtained. This substance was allowed to mature for 16 h at 23°C and a relative humidity of 50%.

Subsequently, 53.3 g water and the silica sol were added. Finally, the substance was stirred by means of a high-speed stirrer for 5 min.

Next, the colloidal gel was spread on a synthetic resin dispersion coating for facades which contained approximately 50 wt% of a synthetic resin dispersion as a binder. It was applied by means of spreading tools without the development of splashes and sags. The result was a transparent, invisible, homogeneous coat. The quantity applied was 60 g/m<sup>2</sup>.

In an experiment parallel thereto, the coating material was spread on a synthetic resin dispersion plaster which had been dried for 24 h. The material was applied with the same tools. The coating obtained was homogeneous and showed no sags. The quantity applied was 150 g/m<sup>2</sup>.

### Example 2:

Composition: 95.0 g water

5.0 g Laponite RD

While stirring with a high-speed stirrer at 2700 rpm, the Laponite was added to the water. After stirring for 10 min, the base gel was obtained. Next, the coating material was allowed to mature for 16 h at 23°C and at a relative humidity of 50%.

The colloidal gel was subsequently spread on a synthetic dispersion finish for facades that contained approximately 50 wt% of a synthetic resin dispersion as a binder. The coating was applied with spreading tools without splashes and sags. The result was a transparent, invisible, homogeneous coating. The quantity applied was 70 g/m<sup>2</sup>.

In an experiment parallel thereto, the tendency of the coating material to pick up dirt was tested. For this purpose, a synthetic resin dispersion paint with approximately 50 wt% of a synthetic resin dispersion as a binder was knife coated onto the surfaces of Leneta sheets. The quantity applied was 250 g/m<sup>2</sup>. The sheets were stored for 48 h under standardized climatic conditions (23°C and a relative humidity of 50%) and subsequently for 24 h at 40°C. Next, the coating material was applied to these specimens by means of a brush. The quantity applied was 100 g/m<sup>2</sup>. The coatings were subsequently allowed to dry at room temperature. The entire

surface of the specimen was then covered with dust. The substance used for this purpose was fly ash. The dust that did not adhere to the specimen was removed by means of compressed air. As a reference for this test, the surface of a synthetic resin dispersion paint was used. Both specimens were visually inspected. It was demonstrated that the quantity of dirt adhering to the coating material on the synthetic resin dispersion surface was markedly reduced.

Example 3:

Composition: 6.7 g Klebosol 30 N 12 (Société Française Hoechst/silica sol)  
 91.3 g water  
 2.0 g of a gel-forming agent (see example)

The gel-forming agent was added to 38 g water while stirring with a high-speed stirrer at 2700 rpm. After stirring for 10 min, the base gel was obtained. This substance was allowed to mature for 16 h at 23°C and a relative humidity of 50%.

Subsequently, 53.3 g water together with the silica sol were added. The substance was stirred for 5 min by means of a high-speed stirrer.

The following gel-forming substances were used:

From the group of precipitated silicic acids:

Silicic acid 320 DS (Degussa, Haunau, Germany); Syloid® ED 3 (Grace, New York, U.S.A.);

From the group of natural sheet silicates:

Bentone® CT (Rheox); Bentone LT (Rheox);

From the group of pyrogenic silicic acids:

Aerosil® LR 972 (Degussa);

From the group of synthetic sheet silicates:

Laponite RD (Deutsche Solvay GmbH); Optigel SH (Süd Chemie);

SKS-20/Saponite (Hoechst); SKS-21/Hectorite (Hoechst);

From the group of polyacrylates:

Latecoll® D (BASF, Ludwigshafen, Germany); Rohagit® SD 15 (Roehm); Carbopol® (Goodrich);

From the group of cellulose ethers:

Walocel® XM 30.000 PV (Wolff-Walsrode, Walsrode, Germany);

Tylose® MG 30.000 YG 8 (Hoechst);

From the group of polyurethane thickeners:

Coatex® BR 125 (Coatex); Acrylsol® RM 8 (Rohm & Haas); Coatex AC 668 (Coatex);

Coapur® 5035 (Coatex); Rheolate® 278 (Rheox).



As the coating material was produced, the ease of incorporation was evaluated. It was not possible to stir in Aerosil LR 972. Bentone CT and Betone LT led to a yellow cast of the coating material, thus making it impossible to obtain transparent coatings with a neutral color.

The transparency and color neutrality were evaluated using a green synthetic resin dispersion paint with approximately 50 wt% of a synthetic resin dispersion as a binder. The paint was brushed onto a cement fiber slab; after storing the slab for 3 days in the laboratory, it was coated with the coating material. After allowing the coating to dry at room temperature, the appearance of the surface was compared to a standard. This comparison showed that silicic acid 320 DS and Syloid ED 3 did not lead to a transparent coating with a neutral color. After spraying the slabs coated with the gel-forming agents Coatex BR 125, Rheolate 278, Coatex BR 100, Acrylsol RM 8, Coatex AC 668, and Coapur 5035 with water and subsequently drying them, the slabs were blotchy when compared to the standard. The same phenomenon was also observed on slabs coated with Latecoll D, Rohagit SD 15, and Carbopol.

To test the tendency of the coating materials to pick up dirt, the surfaces of Leneta sheets were knife coated with a synthetic resin dispersion paint with approximately 50 wt% of a synthetic resin dispersion as a binder. The quantity applied was  $250 \text{ g/m}^2$ . The sheets were stored for 48 h under standardized climatic conditions ( $23^\circ\text{C}$  and a relative humidity of 50%) and subsequently for 24 h at  $40^\circ\text{C}$ . Next, the coating material was applied by means of a brush to these specimens. The quantity applied was  $100 \text{ g/m}^2$ . The coatings were subsequently dried at room temperature. Next, one specimen with the coating agents was sprayed with water for 15 h. This specimen as well as another coated specimen that had not been sprayed with water were bedewed and subsequently dirtied. The substance used as dirt was fly ash. Next, the graying was quantified. For this purpose, the brightness reference values according to DIN 53778 were determined by means of a color difference measuring device. The difference between the brightness reference value of the soiled specimens and that of the unsoiled specimens represented the measure for the tendency of the surface to pick up dirt. It was found that compared to the uncoated soiled synthetic resin dispersion paint, the dirt pickup was reduced with the coating containing Laponite RD; SKS-20/Saponite, and SKS-21/Hectorite. No reduction of the tendency of the surface to pick up dirt was observed when gel-forming agents, such as Tylose MG 30.000 YG 8 and Rohagit SD 15, were used. A higher tendency of the uncoated synthetic resin dispersion paint to pick up dirt was observed with Latecoll D, Walocel XM 30.000 PV, and Coatex BR 100 showed.

The results depending on the gel-forming agent used are summarized in the table below.

//insert table, p. 9//

Key:	1	Properties of the transparent coating materials as a function of the gel-forming agent
	2	Type of product
	3	Transparency
	4	Incorporation into the material
	5	Color neutrality
	6	Dirt pickup
	7	Reduction of luster
	8	Precipitated silicic acids
		Natural sheet silicates
		Polyacrylates
		Cellulose ethers
		Pyrogenic silicic acid
		Polyurethane thickeners
		Synthetic sheet silicate
	9	No
	10	Blotchy
	11	Not detectable
	12	Yes
	13	Good
	14	Poor
	15	With a yellow cast

### Claims

1. A coating material containing a minimum of one sheet silicate which, in combination with water, forms a colloidal gel.
2. The coating material as claimed in Claim 1, characterized by the fact that the gel is transparent.
3. The coating material as claimed in Claim 1 or 2, characterized by the fact that the sheet silicate is a sheet silicate in the nano range.
4. The coating material as claimed in any one or several of Claims 1-3, characterized by the fact that the sheet silicate has a mean particle size from 5 to 800 nm.
5. The coating material as claimed in any one or several of Claims 1-4, additionally containing a minimum of one silica sol.
6. The coating material as claimed in any one or several of Claims 1-5, characterized by the fact that in the DIN 4 mm flow cup, the material has a flow time of a minimum of 100 sec.
7. The coating material as claimed in any one or several of Claims 1-6, characterized by the fact that the material is not fluid.
8. The coating material as claimed in any one or several of Claims 1-7, characterized by the fact that the material is thixotropic.

9. The coating material as claimed in any one or several of Claims 1-8, characterized by the fact that the material does not contain an organic gel-forming agent.

10. A method for the production of a coating material as claimed in Claim 1, characterized by the fact that a sheet silicate which in combination with water forms a colloidal gel is mixed with water and processed into a gel.

11. The use of a coating material as claimed in Claim 1 in a surface finish as a dirt repellent.

12. The use of a coating material as claimed in Claim 1 as a dirt-repellent coating.

13. A surface finish containing a pigment and a sheet silicate which in combination with water forms a colloidal gel.

//attach the English version of the International Search Report//



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C09D 1/00, 5/00, 183/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/00457</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 7. Januar 1999 (07.01.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/03879 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. Juni 1998 (25.06.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 26 814.5      25. Juni 1997 (25.06.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> CLARI- ANT GMBH [DE/DE]; Brünigstrasse 50, D-65929 Frank- furt am Main (DE). DEUTSCHE AMPHIBOLIN-WERKE VON ROBERT MURJAHN GMBH & Co. KG [DE/DE]; Roßdörfer Strasse 50, D-64369 Ober-Ramstadt (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MURJAHN, Klaus [DE/DE]; Graupnerweg 42, D-64287 Darmstadt (DE). ACKERMANN, Hermann [DE/DE]; Odenwaldstrasse 131, D-64372 Ober-Ramstadt (DE). RADEMACHER, Ingo [DE/DE]; Südwestring 37, D-64807 Dieburg (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BG, BY, CZ, EE, HU, JP, LT, LV, NO, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> COATING AGENT FOR REDUCING THE SOILING PROCESS OF FACADES  <b>(54) Bezeichnung:</b> BESCHICHTUNGSMITTEL ZUR VERRINGERUNG DER ANSCHMUTZNEIGUNG VON FASSADEN  <b>(57) Abstract</b>  The present invention relates to a transparent coating agent that comprises a layered silicate capable of forming a colloidal gel in the presence of water. This invention also relates to the preparation of this agent and to its use for reducing the soiling process of facades.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die vorliegende Erfindung betrifft ein transparentes Beschichtungsmittel auf Basis eines mit Wasser ein kolloidales Gel bildendes Schichtsilikates, seine Herstellung sowie seine Verwendung zur Verringerung der Anschmutzneigung von Fassaden.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

## Beschichtungsmittel zur Verringerung der Anschmutzneigung von Fassaden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein transparentes Beschichtungsmittel auf Basis eines Schichtsilikates, seine Herstellung sowie seine Verwendung zur Verringerung der Anschmutzneigung von Fassaden.

Wie alle anderen Oberflächen verschmutzen auch Fassaden mit der Zeit durch Ablagerungen aus der Luft auf die Oberfläche. Diese Verschmutzung macht sich durch eine Vergrauung bemerkbar. Mit Lichtmikroskopie und REM-Untersuchungen an freibewitterten Fassadenbeschichtungen wurde ermittelt, daß der Schmutz im wesentlichen aus anorganischen Partikeln bis zu einer Größe von 10 µm sowie geringen Anteilen an Ruß besteht.

Aus US-A 2 877 142 ist bekannt, daß anorganische Sole, beispielsweise Kieselsole, eine schmutzabweisende Wirkung auf Oberflächen erzeugen. Der Einsatz von Kieselsole an Fassaden ist aufgrund ihrer geringen Viskosität erschwert. Im DIN 4 mm-Auslaufbecher zeigen diese Sole eine Viskosität von 14,3 s ( 23°C ). Dabei werden als Applikationsverfahren das Streichen, das Rollen und das Spritzen verwendet. Die Kieselsole laufen bei einer praxisgerechten Auftragsmenge von circa 50 - 250 g/m<sup>2</sup> , bevorzugt 50 - 150 g/m<sup>2</sup>, von senkrechten Flächen wie Fassaden ab. Es kann somit keine gleichmäßige Schichtdicke erzielt werden, die für eine einheitliche schmutzabweisende Wirkung der Beschichtung erforderlich ist. Bei Auftragsmengen von 50 g/m<sup>2</sup> bis 250 g/m<sup>2</sup> entstehen Spritzer und Wasserläufer, die eine gleichmäßige Beschichtung verhindern. Eine thixotrope oder zumindest strukturviskose Konsistenz, die den problemlosen Einsatz von Streichwerkzeugen erlaubt, ist mit Solen nicht möglich. So eine Konsistenz ist erreicht wenn im DIN 4 mm - Auslaufbecher zumindest Auslaufzeiten von mehr als 100 s gemessen werden.

35

**BESTÄTIGUNGSKOPIE**



Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, ein transparentes, gut verarbeitbares, farbneutrales und zumindest strukturviskoses Beschichtungsmittel zur Verfügung zu stellen, welches einen gleichmäßigen Auftrag auf Fassaden ermöglicht und zugleich deren Anschmutzneigung und die Glanzabschwächung verringert.

Es zeigte sich, daß nur wenige ausgewählte Materialien die Aufgabe für das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel erfüllen. Die Wahl eines geeigneten rheologischen Stoffes beeinflußt die Wirkung des Beschichtungsmaterials entscheidend. So führen organische Gelbildner wie Celluloseether, Polyacrylate und Polyurethanverdicker zu einer Aufhebung der verschmutzungsreduzierenden Wirkung der Kieselsole. Bei anorganischen Gelbildnern tritt eine Aufhebung der verschmutzungsreduzierenden Wirkung der Kieselsole nicht auf. So zeigten Beschichtungsmittel auf Basis von Kieselol und synthetischen oder natürlichen Schichtsilikaten eine deutliche Reduzierung der Verschmutzungsneigung. Jedoch sind anorganische natürliche Schichtsilikate wegen der fehlenden Farbneutralität des Beschichtungsmittels nicht für die gestellte Aufgabe geeignet. Die beobachtete Gelbstichigkeit des Beschichtungsmittels erlaubte keine farbneutrale Auftrocknung. Die Gelbstichigkeit stammt aus den Eiseneinschlüssen der Schichtsilikate. Schichtsilikate aller bekannten Abbaugelände weisen Eiseneinschlüsse auf. Darüberhinaus weisen die natürlichen Schichtsilikate keine vollständige Transparenz auf. Die mittleren Partikelgrößen der bekannten natürlichen Schichtsilikate liegen im Mikrometerbereich. Pyrogene Kieselsäuren sind ebenfalls anorganische Verbindungen, lassen sich aber mit Kieselol und Wasser nicht zu einem homogenen Beschichtungsmittel verarbeiten und erfüllen damit nicht die gestellte Aufgabe. Fällungskieselsäuren sind ebenfalls anorganische Verbindungen weisen aber mittlere Partikelgrößen oberhalb von 1 Mikrometer auf. Daher trocknet das aus ihnen mit Kieselol und Wasser hergestellte Beschichtungsmittel nicht transparent auf.

30

- Erstaunlicherweise wurde festgestellt, daß synthetische anorganische Schichtsilikate, die mit Wasser eine transparente gallertartige Paste ergeben, alleine für sich und in Kombination mit Kieselsole eine schmutzabweisende Wirkung besitzen und auch die übrigen Bedingungen der Aufgabenstellung erfüllen.
- 5 Sie sind daher als Beschichtungsmittel für die genannte Aufgabenstellung geeignet. Vorzugsweise wird die Viskosität dabei so eingestellt, daß ein gleichmäßiger Auftrag von 50 g/m<sup>2</sup> bis zu 250 g/m<sup>2</sup> möglich wird. Die Konsistenz ist so erhöht, daß im DIN 4 mm-Auslaufbecher zumindest Auslaufzeiten von mehr als 100 s gemessen werden. Als noch günstiger erweist es sich, wenn keine Fluidität des Mediums mehr
- 10 festgestellt werden kann. Die entstandene Beschichtungsmasse zeigt thixotrope Eigenschaften. Ein Auftrag auf Untergründe kann nunmehr ohne Spritzer und Abläufer auch mit Streichwerkzeugen erfolgen. Die entstehende Beschichtung ist transparent und zeigt keine Farbveränderungen des Untergrundes.
- 15 Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens ein in Wasser ein kolloidales Gel bildendes Schichtsilikat. Das Beschichtungsmittel ist transparent und das verwendete Schichtsilikat bevorzugt ein nanoskaliges mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 800 nm, vorzugsweise 25 bis 500 nm, insbesondere von 100 bis 400 nm.
- 20 Erfindungsgemäß geeignete Schichtsilikate sind kommerziell erhältlich; beispielsweise eignen sich SKS - 20 / Saponit (Hoechst AG, Frankfurt, Deutschland), SKS - 21 / Hectorit (Hoechst AG, Frankfurt, Deutschland), Optigel® SH (Süd Chemie AG, München, Deutschland) und Laponite® RD (Deutsche Solvay
- 25 Werke GmbH, Solingen, Deutschland). Geeignet sind auch Mischungen dieser Schichtsilikate untereinander. Alle dies kolloidalen Gele, die aus Wasser mit synthetischen anorganischen Schichtsilikaten, vorzugsweise mit einer Partikelgröße unterhalb von 1 Mikrometer hergestellt worden sind, erfüllen die erfindungsgemäße Aufgabe. Die gewünschten Eigenschaften zeigt das transparente
- 30 Beschichtungsmittel auch dann, wenn andere, zumindest kolloidal lösliche anorganische Substanzen ( z.B. Kieselsole ), enthalten sind.

Im folgenden ist die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Es wurden verschiedene Beschichtungsmittel hergestellt und ihre Wirkung auf den Untergrund und im Verschmutzungstest geprüft. Die Beschichtungsmittel enthielten  
5 verschiedene gelbildende Substanzen sowie Kieselsole und Wasser. Die Herstellung und die Prüfung sind im Detail beschrieben.

Beispiel 1:

10 Zusammensetzung: 6,7 g Klebosol 30 N 12 (Société Française Hoechst / Kieselso) 91,3 g Wasser 2,0 g Laponite RD

15 Es wurden 38 g Wasser vorgelegt. Das Laponite wurde unter Rühren am Dissolver bei 2700 U/min. zugegeben. Nach 10 Minuten Rühren war das Basisgel hergestellt. Diese Masse reifte 16 h lang bei 23°C und 50% relative Luftfeuchtigkeit. Anschließend wurden 53,3 g Wasser sowie das Kieselso zugegeben. Abschließend wurde die Masse für 5 Minuten am Dissolver gerührt.  
20 Das kolloidale Gel wurde dann auf einen Kunststoffdispersions-Fassadenanstrich mit circa 50 Gewichtsprozent Kunstharzdispersion als Bindemittelanteil gestrichen. Der Auftrag erfolgte mit Streichwerkzeugen ohne Spritzer und Abläufer. Es ergab sich ein transparenter, nicht wahrnehmbarer gleichmäßiger Anstrich. Die Auftragsmenge betrug dabei 60 g/m<sup>2</sup>.

25 Parallel dazu wurde das Beschichtungsmittel auf einen 24 Stunden lang getrockneten Kunstharzdispersionsputz gestrichen. Die Auftragung der Masse erfolgte mit den gleichen Werkzeugen. Es wurde ein gleichmäßiger Anstrich ohne Wasserläufer erhalten. Die Auftragsmenge betrug 150 g /m<sup>2</sup>.

30

## Beispiel 2:

Zusammensetzung :      95,0 g Wasser  
                                 5,0 g Laponite RD

- 5      Das Wasser wurde vorgelegt. Das Laponite wurde unter Rühren am Dissolver bei 2700 U/min. zugegeben. Nach 10 Minuten Rühren war das Basisgel hergestellt. Das Beschichtungsmittel reifte abschließend 16 h lang bei 23°C und 50 % relative Luftfeuchtigkeit.
- 10      Das kolloidale Gel wurde dann auf einen Kunststoffdispersions-Fassadenanstrich mit circa 50 Gewichtsprozent Kunstharzdispersion als Bindemittelanteil gestrichen. Der Auftrag erfolgte mit Streichwerkzeugen ohne Spritzer und Abläufer. Es ergab sich ein transparenter, nicht wahrnehmbarer gleichmäßiger Anstrich. Die Auftragsmenge betrug dabei 70 g/m<sup>2</sup>.
- 15      Parallel dazu wurde eine Prüfung der Verschmutzungsneigung des Beschichtungsmittel durchgeführt. Dazu wurde auf die Oberflächen von Lenetafolien eine Kunstharzdispersionsfarbe mit circa 50 Gewichtsprozent Kunstharzdispersion als Bindemittelanteil gerakelt. Die Auftragsmenge betrug 250 g/m<sup>2</sup>. Die Folien
- 20      wurden 48 Stunden lang bei Normklima (23°C / 50 % relative Luftfeuchtigkeit) und abschließend 24 Stunden lang bei 40°C gelagert. Auf diese Proben wurde anschließend das Beschichtungsmittel mit einem Pinsel aufgetragen. Die Auftragsmenge betrug 100 g/m<sup>2</sup>. Die Beschichtungen wurden dann bei
- 25      Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurde die Probe mit Staub deckend bestäubt. Als Modellsubstanz diente Flugasche. Der nichtanhaftende Staub der Probe wurde mit Preßluft entfernt. Als Referenz zur Prüfung diente die Oberfläche einer Kunstharzdispersionsfarbe. Beide Proben wurden per Auge geprüft. Das Beschichtungsmittel zeigt eine deutliche Reduzierung der Schmutzanhaftung für die Kunstharzdispersionsoberfläche.

30

## Beispiel 3:

Zusammensetzung: 6,7 g Klebosol 30 N 12 (Société Française Hoechst /  
Kieselso)l )  
91,3 g Wasser  
5 2,0 g Gelbildner (s. Beispiel)

Es wurden 38 g Wasser vorgelegt. Der Gelbildner wurde unter Rühren am Dissolver bei 2700 U/min. zugegeben. Nach 10 Minuten Rühren war das Basisgel hergestellt. Diese Masse reifte 16 h lang bei 23 °C und 50 % relative Luftfeuchtigkeit.

10 Anschließend wurden 53,3 g Wasser sowie das Kieselso)l zugegeben. Abschließend wurde die Masse für 5 Minuten am Dissolver gerührt.

Als Gelbildner wurden die folgenden Substanzen eingesetzt :

Aus der Klasse der Fällungskieselsäuren :

15 Kieselso)lsäure 320 DS ( DEGUSSA, Hanau, Deutschland) ; Syloid® ED 3  
(GRACE, New York, U.S.A.)

Aus der Klasse der natürlichen Schichtsilikate :

Bentone® CT ( RHEOX ) ; Bentone LT (RHEOX) ;

Aus der Klasse der pyrogenen Kieselsäuren :

Aerosil® LR 972 (DEGUSSA) ;

20 Aus der Klasse der synthetischen Schichtsilikate :

Laponite RD (Deutsche Solvay GmbH); Optigel SH (SÜD CHEMIE);

SKS-20/Saponit (HOECHST); SKS-21/Hectorit (HOECHST);

Aus der Klasse der Polyacrylate :

25 Latecoll® D (BASF, Ludwigshafen, Deutschland) ; Rohagit® SD 15  
(ROEHM); Carbopol® (GOODRICH);

Aus der Klasse der Celluloseether :

Walocel® XM 30.000 PV (WOLFF-WALSRODE, Walsrode, Deutschland);

Tylose® MG 30.000 YG 8 (HOECHST);

Aus der Klasse der Polyurethan - Verdicker :

30 Coatex® BR 125 (COATEX); Acrysol® RM 8 (ROHM & HAAS); Coatex AC  
668 (COATEX); Coapur® 5035 (COATEX); Rheolate® 278 (RHEOX)

Bei der Herstellung des Beschichtungsmittels wurde die Einarbeitung beurteilt. Das Aerosil LR 972 ließ sich nicht unterrühren. Bentone CT und Bentone LT wiesen einen Gelbstich des Beschichtungsmittels auf, so daß keine farbneutralen und transparenten Beschichtungen entstehen können.

5

Die Beurteilung der Transparenz und der Farbneutralität erfolgte auf einer grünen Kunstharzdispersionsfarbe mit circa 50 Gewichtsprozent Kunstharzdispersion als Bindemittelanteil. Die Farbe wurde auf eine Faserzementplatte gestrichen und nach 3 Tagen Lagerung im Labor mit dem Beschichtungsmittel beschichtet. Nach der  
10 Trocknung der Beschichtung bei Raumtemperatur wurde die Erscheinung der Oberfläche mit einem Standard verglichen. Hierbei zeigte sich, daß Kieselsäure 320 DS und Syloid ED 3 keine Transparenz und Farbneutralität aufwiesen. Mit den Gelbildnern Coatex BR 125, Rheolate 278, Coatex BR 100, Acrysol RM 8, Coatex AC 668 und Coapur 5035 zeigte sich nach Beregnung der Platten und  
15 abschließender Trocknung eine fleckige Erscheinung im Vergleich zum Standard. Auch die Polyacrylate Latecoll D; Rohagit SD 15 und Carbopol zeigten dieses Phänomen.

Zur Prüfung der Verschmutzungsneigung der Beschichtungsmittel wurde, auf die  
20 Oberflächen von Lenetafolien, eine Kunstharzdispersionsfarbe mit circa 50 Gewichtsprozent Kunstharzdispersion als Bindemittelanteil gerakelt. Die Auftragsmenge betrug 250 g/m<sup>2</sup>. Die Folien wurden 48 Stunden lang bei Normklima (23°C / 50 % relative Luftfeuchtigkeit) und abschließend 24 Stunden lang bei 40°C gelagert. Auf diese Proben wurde anschließend das Beschichtungsmittel mit einem  
25 Pinsel aufgetragen. Die Auftragsmenge betrug 100 g/m<sup>2</sup>. Die Beschichtungen wurden anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurde jeweils eine Probe eines Beschichtungsmittels 15 Stunden lang beregnet. Diese Probe und eine weitere, unberegnete Probe des Beschichtungsmittels wurden betaut und anschließend verschmutzt. Als Schmutz-Modellsubstanz wurde Flugasche  
30 eingesetzt. Anschließend wurde die Vergrauung quantifiziert. Dazu wurden die Hellbezugswerte nach DIN 53778 mit dem Farbdifferenz-Meßgerät bestimmt. Die

- Differenz des Hellbezugswertes der verschmutzten Proben zu unverschmutzten Nullproben ergab das Maß für die Verschmutzungsneigung. Es zeigte sich im Vergleich zur unbeschichteten verschmutzten Kunstharzdispersionsfarbe eine Reduzierung der Schmutzaufnahme bei Laponite RD; SKS-20/Saponit und SKS-21/Hectorit. Keine Reduzierung der Verschmutzungsneigung zeigte sich beim Einsatz von Gelbildnern wie Tylose MG 30.000 YG 8 und Rohagit SD 15. Eine Verstärkung der Verschmutzungsneigung zur unbeschichteten Kunstharzdispersionsfarbe konnte mit Latecoll D, Walocel XM 30.000 PV sowie Coatex BR 100 festgestellt werden.
- Eine Zusammenfassung der Ergebnisse nach Gelbildnertypen zeigt die beiliegende Tabelle.

Eigenschaften der transparenten Beschichtungsmittel in Abhängigkeit vom Gelbildner					
Produkttyp	Transparenz	Verarbeitung	Farbneutralität	Schmutzanhaftung	Glanzabschwächung
Fällungskieselsäuren	nein	gut	nein	n.n.	ja
natürliche Schichtsilikate	nein	gut	gelbstichig	nein	nein
Polyacrylate	fleckig	gut	nein	ja	nein
Celluloseether	n.n.	gut	n.n.	ja	n.n.
pyrogene Kieselsäure	n.n.	schlecht	n.n.	n.n.	n.n.
Polyurethan-Verdicker	fleckig	gut	fleckig	ja	n.n.
sythetisches Schichtsilikat	ja	gut	ja	nein	nein



## 5 Patentansprüche

1. Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens ein mit Wasser ein kolloidales Gel bildendes Schichtsilikat.
- 10 2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel transparent ist.
3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsilikat ein nanoskaliges Schichtsilikat ist.
- 15 4. Beschichtungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsilikat eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 800 nm besitzt.
- 20 5. Beschichtungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, weiterhin enthaltend mindestens ein Kieselsol.
6. Beschichtungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel im DIN 4mm-Auslaufbecher eine  
25 Auslaufzeit von mindestens 100 s aufweist.
7. Beschichtungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel keine Fluidität besitzt.
- 30 8. Beschichtungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel thixotrop ist.
9. Beschichtungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel keinen organischen Gelbildner  
35 enthält.

10. Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsmittels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Wasser ein kolloidales Gel bildendes Schichtsilikat mit Wasser versetzt wird und zu einem Gel verarbeitet wird.
- 5
11. Verwendung eines Beschichtungsmittels nach Anspruch 1 in einem Anstrichmittel zur Schmutzabweisung.
12. Verwendung eines Beschichtungsmittels nach Anspruch 1 als
- 10 schmutzabweisende Beschichtung.
13. Anstrichmittel, enthaltend ein Pigment und ein mit Wasser ein kolloidales Gel bildendes Schichtsilikat.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03879

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D1/00 C09D5/00 C09D183/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 003, 28 April 1995 & JP 06 336559 A (NIPPON FUEROO KK), 6 December 1994 see abstract	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 012, 26 December 1996 & JP 08 217968 A (OSAKA TORYO KOGYO KYODO KUMIAI), 27 August 1996 see abstract	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 485 (C-1248), 9 September 1994 & JP 06 157947 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 7 June 1994 see abstract	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 1998

Date of mailing of the international search report

19/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No.

PCT/EP 98/03879

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 97 47694 A (HOECHST CELANESE CORP) 18 December 1997 see claims 1-26 see page 2, line 8 - page 3, line 13 see page 3, line 15 - line 23 see page 5, line 28 - page 6, line 33 ----	1-4
X	EP 0 281 936 A (BASF LACKE & FARBEN) 14 September 1988 see claims 1-15 see page 2, line 30 - line 50 see page 4, line 13 - line 20 -----	1
A	EP 0 632 161 A (HOECHST AG) 4 January 1995 see claims 1-12 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter: .nal Application No

PCT/EP 98/03879

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9747694 A	18-12-1997	AU 3233097 A	07-01-1998
EP 0281936 A	14-09-1988	DE 3707388 A	15-09-1988
		AU 615434 B	03-10-1991
		AU 1428588 A	10-10-1988
		CA 1323459 A	19-10-1993
		DE 3871560 A	09-07-1992
		WO 8807070 A	22-09-1988
		EP 0348415 A	03-01-1990
		JP 6092553 B	16-11-1994
		JP 1503628 T	07-12-1989
		US 5198490 A	30-03-1993
		US 5290845 A	01-03-1994
		ZA 8801597 A	30-08-1988
EP 0632161 A	04-01-1995	DE 4321376 A	05-01-1995
		AU 673603 B	14-11-1996
		AU 6597294 A	05-01-1995
		BR 9402535 A	03-10-1995
		CA 2126717 A	27-12-1994
		FI 943021 A	27-12-1994
		JP 7188460 A	25-07-1995
		NO 942414 A	27-12-1994
		US 5464472 A	07-11-1995

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 98/03879

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09D1/00 C09D5/00 C09D183/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 003, 28. April 1995 & JP 06 336559 A (NIPPON FUEROO KK), 6. Dezember 1994 siehe Zusammenfassung ---	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 012, 26. Dezember 1996 & JP 08 217968 A (OSAKA TORYO KOGYO KYODO KUMIAI), 27. August 1996 siehe Zusammenfassung ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 485 (C-1248), 9. September 1994 & JP 06 157947 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 7. Juni 1994 siehe Zusammenfassung ---	1
-/--		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Oktober 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/10/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 97 47694 A (HOECHST CELANESE CORP) 18. Dezember 1997 siehe Ansprüche 1-26 siehe Seite 2, Zeile 8 - Seite 3, Zeile 13 siehe Seite 3, Zeile 15 - Zeile 23 siehe Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 33 ---	1-4
X	EP 0 281 936 A (BASF LACKE & FARBEN) 14. September 1988 siehe Ansprüche 1-15 siehe Seite 2, Zeile 30 - Zeile 50 siehe Seite 4, Zeile 13 - Zeile 20 ---	1
A	EP 0 632 161 A (HOECHST AG) 4. Januar 1995 siehe Ansprüche 1-12 -----	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 98/03879

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9747694	A	18-12-1997	AU	3233097 A	07-01-1998
<hr/>					
EP 0281936	A	14-09-1988	DE	3707388 A	15-09-1988
			AU	615434 B	03-10-1991
			AU	1428588 A	10-10-1988
			CA	1323459 A	19-10-1993
			DE	3871560 A	09-07-1992
			WO	8807070 A	22-09-1988
			EP	0348415 A	03-01-1990
			JP	6092553 B	16-11-1994
			JP	1503628 T	07-12-1989
			US	5198490 A	30-03-1993
			US	5290845 A	01-03-1994
			ZA	8801597 A	30-08-1988
<hr/>					
EP 0632161	A	04-01-1995	DE	4321376 A	05-01-1995
			AU	673603 B	14-11-1996
			AU	6597294 A	05-01-1995
			BR	9402535 A	03-10-1995
			CA	2126717 A	27-12-1994
			FI	943021 A	27-12-1994
			JP	7188460 A	25-07-1995
			NO	942414 A	27-12-1994
			US	5464472 A	07-11-1995
<hr/>					

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)



DERWENT-ACC-NO: 1999-071561  
DERWENT-WEEK: 200282  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Transparent dirt repellent aqueous coating agent  
for facade(s) -  
contains colloidal gel-forming layered silicate and  
preferably silica sol

INVENTOR: ACKERMANN, H; MURJAHN, K ; RADEMACHER, I

PATENT-ASSIGNEE: CLARIANT GMBH[CLRN], DEUT  
AMPHIBOLIN-WERKE VON MURJAHN  
GMBH[AMPB]

PRIORITY-DATA: 1997DE-1026814 (June 25, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
DE 59805904 G	November 14, 2002	N/A
000	C09D 001/00	
DE 19726814 A1	January 7, 1999	G
004	C09D 001/02	
WO 9900457 A1	January 7, 1999	G
000	C09D 001/00	
EP 990015 A1	April 5, 2000	G
000	C09D 001/00	
CZ 9904727 A3	April 12, 2000	N/A
000	C09D 001/02	
HU 200002723	December 28, 2000	N/A
000	C09D 001/00	
A2	March 5, 2002	N/A
000	C09K 003/00	
US 6352581 B1	October 9, 2002	G
000	C09D 001/00	
EP 990015 B1		

DESIGNATED-STATES: BG BY CZ EE HU JP LT LV NO PL RO RU SI  
SK TR UA US YU AT BE C  
H CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE AT BE CH DE  
DK ES FI FR GB GR IE  
IT LI LT LV NL PT RO SE SI AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE  
IT LI LT LV NL PT RO

SE SI

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
DE 59805904G	N/A	1998DE-0505904
June 25, 1998		
DE 59805904G	N/A	1998EP-0934996
June 25, 1998		
DE 59805904G	N/A	1998WO-EP03879
June 25, 1998		
DE 59805904G	Based on	EP 990015
N/A		
DE 59805904G	Based on	WO 9900457
N/A		
DE 19726814A1	N/A	1997DE-1026814
June 25, 1997		
WO 9900457A1	N/A	1998WO-EP03879
June 25, 1998		
EP 990015A1	N/A	1998EP-0934996
June 25, 1998		
EP 990015A1	N/A	1998WO-EP03879
June 25, 1998		
EP 990015A1	Based on	WO 9900457
N/A		
CZ 9904727A3	N/A	1998WO-EP03879
June 25, 1998		
CZ 9904727A3	N/A	1999CZ-0004727
June 25, 1998		
CZ 9904727A3	Based on	WO 9900457
N/A		
HU	N/A	1998WO-EP03879
June 25, 1998		
200002723A2	N/A	2000HU-0002723
June 25, 1998		
HU	Based on	WO 9900457
N/A		
200002723A2	N/A	1998WO-EP03879
June 25, 1998		
HU	N/A	1999US-0446742
December 27, 1999		
200002723A2	Based on	WO 9900457
N/A		
US 6352581B1	N/A	1998EP-0934996
June 25, 1998		
US 6352581B1	N/A	1998WO-EP03879
June 25, 1998		
US 6352581B1	Based on	WO 9900457

N/A  
EP 990015B1

EP 990015B1

EP 990015B1

INT-CL (IPC): C04B041/68; C09D001/00 ; C09D001/02 ;  
C09D005/00 ;  
C09D005/04 ; C09D183/02 ; C09K003/00 ; E04B001/62

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19726814A  
BASIC-ABSTRACT: A coating agent, containing one or more  
layered silicate(s)  
which form a colloidal gel with water. Preferably, the  
layered silicate is a  
nano-size layered silicate, having a mean particle size of  
5-800 nm and forming  
a transparent gel.

Also claimed is (i) production of the above coating agent  
by mixing the layered  
silicate with water and processing to a gel; and (ii) a  
paint containing a  
pigment and a layered silicate which form a colloidal gel  
with water.

USE - As a dirt-repellent paint or coating (claimed)  
especially for facades.

ADVANTAGE - The coating agent is transparent and of neutral  
colour, has good  
workability, is at least structurally viscous and can be  
uniformly applied  
(preferably at 50-250 g/m<sup>2</sup>) to facades in order to reduce  
dirt accumulation and  
brightness deterioration.

ABSTRACTED-PUB-NO: US 6352581B  
EQUIVALENT-ABSTRACTS: A coating agent, containing one or  
more layered  
silicate(s) which form a colloidal gel with water.  
Preferably, the layered  
silicate is a nano-size layered silicate, having a mean  
particle size of 5-800  
nm and forming a transparent gel.

Also claimed is (i) production of the above coating agent by mixing the layered silicate with water and processing to a gel; and (ii) a paint containing a pigment and a layered silicate which form a colloidal gel with water.

USE - As a dirt-repellent paint or coating (claimed) especially for facades.

ADVANTAGE - The coating agent is transparent and of neutral colour, has good workability, is at least structurally viscous and can be uniformly applied (preferably at 50-250 g/m<sup>2</sup>) to facades in order to reduce dirt accumulation and brightness deterioration.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

TRANSPARENT DIRT REPEL AQUEOUS COATING AGENT FACADE CONTAIN  
COLLOID GEL FORMING  
LAYER SILICATE PREFER SILICA SOL

DERWENT-CLASS: G02 L02 Q43

CPI-CODES: G02-A05F; L02-A; L02-J;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-021449

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-052282